

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of ) **BOX PATENT APPLICATION**  
Yoshihiro IBARAKI et al )  
Application No.: Not Assigned ) Group Art Unit: Not Assigned  
Filed: January 24, 2001 ) Examiner: Not Assigned  
For: DETECTOR AGENT FOR HALOGEN )  
COMPOUNDS AND METHOD FOR )  
DETECTING HALOGEN COMPOUNDS )  
)  
)

#3  
C7.  
2/15/02

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign country in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-025331

Filed: February 2, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 24, 2001

By: E. Joseph Gess  
E. Joseph Gess  
Registration No. 28,510

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC808 U.S. PTO  
09/767704  
01/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-025331

出 願 人

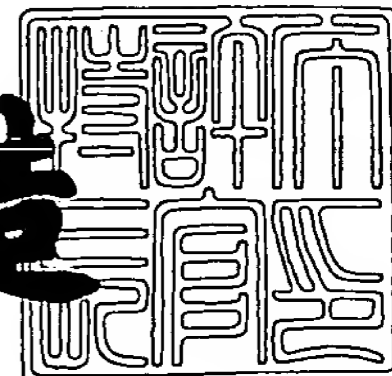
Applicant (s):

日本エア・リキード株式会社

2001年 1月 5日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3109241

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99395AL

【提出日】 平成12年 2月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 31/22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号 日本エア・リキード株式会社 本社・東京マネジメントセンター内

【氏名】 茨木 義浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町新島16番 日本エア・リキード株式会社 播磨テクニカルセンター内

【氏名】 川中 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町新島16番 日本エア・リキード株式会社 播磨テクニカルセンター内

【氏名】 伊奈 秀和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号 日本エア・リキード株式会社 本社・東京マネジメントセンター内

【氏名】 安藤 伸一

【特許出願人】

【識別番号】 000109428

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目9番1号

【氏名又は名称】 日本エア・リキード株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化合物の検知剤及び検知方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クルクミンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤。

【請求項 2】 ブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤。

【請求項 3】 前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなる請求項 1 又は 2 に記載のハロゲン化合物の検知剤。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるハロゲン化合物の検知方法。

【請求項 5】 ハロゲン化合物を除去又は分解する固体処理剤を充填した容器の下側から、被処理ガスを流通させて処理を行いながら、前記固体処理剤の上層に配置した請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の検知剤を外部から視認することにより、ハロゲン化合物を検知して前記固体処理剤の劣化を判断するハロゲン化合物の検知方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤、及びその検知剤を用いたハロゲン化合物の検知方法に関し、半導体製造設備等で使用されているハロゲン化合物の漏洩や、除害用の固体処理剤の破過を判断するのに有用である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

$F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $ClF_3$ 、 $HF$ 、 $BrF_5$ 、 $SiCl_4$  等のハロゲン化合物を含むガスは、ハロゲン原子の持つ高い反応性を利用すべく、半導体製造設備をはじめ化学工業分野において多くの用途がある。それらを使用した場合、その反応物としても多くのハロゲン化合物を生成する。これらのハロゲン化合物は高い反

応性を有するものが多く、危険性および毒性の強いものが多い。そのため、これらのハロゲン化合物を含むガスをそのまま大気中に放出することができず、除害装置で無害化して大気放出するのが望ましい。

#### 【 0 0 0 3 】

このような除害装置としては、アルカリスクラバー等の湿式処理や、分解触媒、固体反応剤、吸着剤等の固体処理剤を使用する乾式処理により、ハロゲン化合物を除去又は分解するものが知られている。固体処理剤を使用する場合、触媒被毒、反応劣化、吸着飽和等による寿命（破過時間）があるため、その下流側でハロゲン化合物を検知して、固体処理剤の劣化を判断する必要がある。

#### 【 0 0 0 4 】

ハロゲン化合物を検知する方法としては、ハロゲン化合物の存在により変色する検知剤を使用する方法が簡便であり、例えばジクロロシランに対してモリブデン酸塩を変色成分とする検知剤などが知られている。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、半導体製造設備等で使用される広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤は、現在まで知られていなかった。なお、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンは、ホウ素の検知やpH指示等の変色成分としてのみ知られていた。

#### 【 0 0 0 6 】

そこで、本発明の目的は、広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤、及びその検知剤を用いたハロゲン化合物の検知方法を提供することにある。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、多種の発色化合物の使用可能性について鋭意研究したところ、変色成分としてクルクミン又はブロムクレゾールグリーンを用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明の検知剤は、クルクミンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤、又は、ブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤である。

【 0 0 0 9 】

上記において、前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

一方、本発明の検知方法は、上記いずれかの検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるハロゲン化合物の検知方法である。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の別の検知方法は、ハロゲン化合物を除去又は分解する固体処理剤を充填した容器の下側から、被処理ガスを流通させて処理を行いながら、前記固体処理剤の上層に配置した上記いずれかの検知剤を外部から視認することにより、ハロゲン化合物を検知して前記固体処理剤の劣化を判断するハロゲン化合物の検知方法である。

【 0 0 1 2 】

〔作用効果〕

本発明の検知剤によると、実施例の結果が示すように、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンを変色成分とするため、広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤を提供することができる。

【 0 0 1 3 】

また、前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなる場合、変色成分の有効接触面積が増加し、また色調の変化が視認し易くなるため、検知感度が上昇する。更に、被検知ガスの流動性も良好になる。

【 0 0 1 4 】

一方、本発明の検知方法によると、上記の如き検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるため

、広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に検知を行うことができる。

【0015】

また、本発明の別の検知方法によると、固体処理剤の上層に上記の如き検知剤を配置するという簡易な方法により、処理後のガスに含まれる広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に検知できるため、固体処理剤の劣化を確実に判断することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、ハロゲン化合物の検知剤、ハロゲン化合物の検知方法の順で説明する。

【0017】

(ハロゲン化合物の検知剤)

本発明において検知可能なハロゲン化合物としては、クルクミンを変色成分とする場合、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{HI}$ などが挙げられる。また、ブロムクレゾールグリーンを変色成分とする場合、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{WF}_6$ などが挙げられる。

【0018】

クルクミンは、ジケトン類の一種で、化学式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 、融点 $183^\circ\text{C}$ のオレンジ色結晶であり、ホウ素の検知や $\text{pH}$ 指示の変色成分に使用されている。クルクミンは、担体に適当量を担持させると黄橙色の外観となる。

【0019】

また、ブロムクレゾールグリーンは、化学式 $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ 、融点 $217^\circ\text{C}$ の無色の結晶であり、 $\text{pH}$ 指示の変色成分に使用されている。ブロムクレゾールグリーンは、活性アルミナ等の担体に適当量を担持させると青色の外観となる。

【0020】

両者の変色成分を検知剤として使用するには、粒状物等に担持又は付着等させるのが好ましく、粒状の多孔質担体に担持させて使用することがより好ましい。

担体としては、アルミナ、シリカゲル、珪藻土等、様々なものを使用することができるが、白色のものが好ましく、前述の理由より粒状の活性アルミナが好ましい。なお、粒状担体の粒径は2～5 mmが好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

前記の変色成分を担体に担持させる方法は何れでもよく、例えば、クルクミン又はブロムクレゾールグリーンをアルコール等の適当な溶媒に溶解し、これに担体を浸漬した後、溶媒を乾燥除去するなど、従来公知の方法で行うことができる。担体に担持させて使用する場合、その担持量を0.001～0.1重量%にすることが好ましい。担持量が多くなり過ぎると変色が判別し難くなり、逆に、担持量が少なくなり過ぎるとハロゲン化合物に接触してもほとんど変色が認められなくなる。

## 【 0 0 2 2 】

また、繊維、繊維布、多孔質膜などに変色成分を担持又は付着等させてもよく、その場合、上記の担体の場合と同様に、変色成分の溶液をこれらに含浸又は塗布等した後、溶媒を乾燥除去するなどすればよい。なお、本発明の検知剤は、変色を避けるために、ビニール袋等に入れて湿気及び直射日光を避けて保存するのが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

## (ハロゲン化合物の検知方法)

本発明の検知方法は、本発明の検知剤を外部から視認可能な位置に配置した状態で、ハロゲン化合物を含有し得る被検知ガスと接触させるものである。具体的には、従来のこの種の検知剤と同様に、少なくとも一部が透明な筒体（カラム）内に前記検知剤を充填し、このカラム内に適当な流速で被検知ガス、例えば除害処理後の排出ガスを流通させる等すればよい。

## 【 0 0 2 4 】

その際、接触時の温度条件は、常温でもよいが、除害処理の昇温下（例えば60～80℃）でも使用可能である。なお、水分が被検知ガスに含まれると変色する場合があるため、被検知ガスを予め乾燥剤等で処理してもよい。また、日光が直接照射する位置を避けて、カラムを配置するのが好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の好ましい実施形態は、図 1 に示すように、ハロゲン化合物を除去又は分解する固体処理剤 1 を充填した容器 2 の下側から、被処理ガスを流通させて処理を行いながら、固体処理剤 1 の上層に配置した検知剤 3 を外部から視認することにより、ハロゲン化合物を検知して固体処理剤 1 の劣化を判断するものである。

## 【 0 0 2 6 】

容器 2 内部には、被処理ガスの分散機能と固体処理剤 1 の支持機能を有する支持板 4 が設けられており、容器 2 の周壁には、検知剤 3 を外部から視認可能なのぞき窓 2 a が設けられている。また、ハロゲン化合物を除去又は分解するのに適した温度に加熱するための加熱手段が、必要に応じて容器 2 の周囲又は内部などに設けられる（図示省略）。

## 【 0 0 2 7 】

固体処理剤 1 としては、ハロゲン化合物を除去又は分解する公知の分解触媒、固体反応剤、吸着剤等が何れも使用可能である。また、その種類に応じた温度に加熱手段により適宜加熱され、固体処理剤 1 の量（充填高さ）や被処理ガスの供給流量が適宜設定される。

## 【 0 0 2 8 】

検知剤 3 の充填高さは、50 mm 以上が好ましく、検知剤 3 の変色の速さに応じて、ハロゲン化合物の排出量がある程度推測できる。このため、固体処理剤 1 の種類等に応じて、その劣化による交換時期を予め検知剤 3 の変色の速さに対応させておくことにより、適切な時期に固体処理剤 1 を交換することができる。また、1988 年 A C G I H による臭気許容濃度（T L V 値）を基準にして、変色の高さを決めておくことで、排出ガス中のハロゲン化合物の濃度を T L V 値より低濃度に維持することができる。

## 【 0 0 2 9 】

## 【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

## 【 0 0 3 0 】

## 実施例 1

粉末状のクルクミン 0.5 g をエタノール 2.5 L に混合・攪拌して溶解させ、更に直径約 4 mm の活性アルミナ 5 kg を混合し、活性アルミナがオレンジ色に均一に着色するまで攪拌を続けた。この着色した活性アルミナを液体から分離し、乾燥機内で約 60℃ にて残留するエタノールを十分除去し、クルクミンを変色成分とする黄橙色の検知剤（担持量 0.01 重量%）を作製した。

## 【0031】

この検知剤を透明なガラス管（内径 50 mm）内に高さ約 50 mm で充填し、表 1 に示すハロゲン化合物を異なる濃度で含有するガス（常温）を順次 1 L / 分で供給し、変色を視認して、変色後の色と変色する最低濃度を調べた。その結果を表 1 に示す。

## 【0032】

【表 1】

ハロゲン 化合物	呈色	検知感度 (ppm)
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	濃緑	5
HF	黄色	3
$\text{F}_2$	白色	1
HBr	白色	3
$\text{Cl}_2$	白色	0.5

## 実施例 2（ブロムクレゾールグリーン）

粉末状のブロムクレゾールグリーン 1 g をエタノール 2.5 L に混合・攪拌して溶解させ、更に直径約 4 mm の活性アルミナ 5 kg を混合し、活性アルミナが青色に均一に着色するまで攪拌を続けた。この着色した活性アルミナを液体から分離し、常温乾燥で残留するエタノールを除去し、クルクミンを変色成分とする青色の検知剤（担持量 0.02 重量%）を作製した。

## 【 0 0 3 3 】

この検知剤を透明なガラス管（内径 5 0 m m）内に高さ約 5 0 m m で充填し、表 2 に示すハロゲン化合物を異なる濃度で含有するガス（常温）を順次 1 L / 分で供給し、変色を視認して、変色後の色と変色する最低濃度を調べた。その結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 3 4 】

【表 2】

ハロゲン 化合物	呈色	検知感度 ( p p m )
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	白色	5
HF	白色	3
$\text{Cl}_2$	白色	0. 5
$\text{BCl}_3$	白色	5
$\text{SiHCl}_3$	白色	5
$\text{BF}_3$	白色	1

## 実施例 3

図 1 に示すような内径 1 5 0 m m の除害塔に固体処理剤を高さ 3 0 0 m m で充填し、その上層に実施例 1 で得られた検知剤を高さ約 5 0 m m で充填した。検知剤を外部から視認しながら、除害塔の下部から、窒素ガス中に  $\text{F}_2$  を 2 0 0 0 p p m 含有する被処理ガスを 2 0 L / 分で流通させて、常温にて  $\text{F}_2$  を反応固定化する処理を行った。

## 【 0 0 3 5 】

約 9 0 時間経過後に検知剤の充填層の下部から白色に変色し始め、8 0 % の位置まで変色した時点で、排出ガス中の  $\text{F}_2$  濃度を隔膜電極法による  $\text{F}_2$  用検知器で測定した。その結果、0 ~ 0. 5 p p m であり、TLV 値より低い値であった。また、その時点で固体処理剤の能力は、ほぼ飽和していることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の検知方法に使用する装置の一例を示す正面図

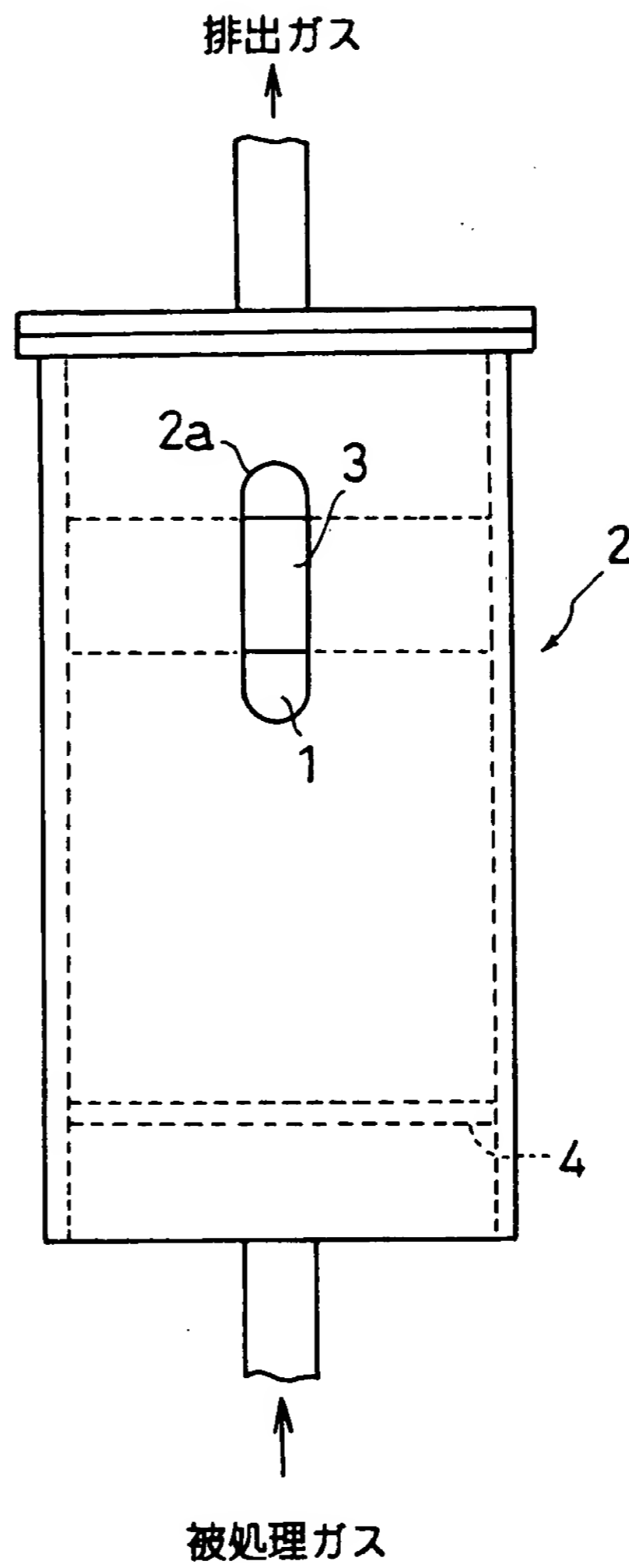
【符号の説明】

- 1        固体処理剤
- 2        容器
- 2 a      のぞき窓
- 3        検知剤

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広範なハロゲン化合物に対して、低濃度で効果的に変色する検知剤、及びその検知剤を用いたハロゲン化合物の検知方法を提供する。

【解決手段】 クルクミン又はブロムクレゾールグリーンを変色成分とするハロゲン化合物の検知剤であり、好ましくは前記変色成分を粒状の活性アルミナに担持させてなる。

【選択図】 なし

特2000-025331

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000109428]

1. 変更年月日

1999年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都江東区東雲1丁目9番1号

氏 名

日本エア・リキード株式会社